

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-93524

(P2001-93524A)

(43) 公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル(参考)

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

Z 5 H 0 0 3

4/02

4/02

D 5 H 0 1 4

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-270703

(22) 出願日 平成11年9月24日(1999.9.24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐藤 俊忠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 中桐 康司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極活物質、その製造法および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度でデンドライトによる短絡がなく、サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】 式(1): $M^1_a M^2$ で示され、 $0.25 \leq a < 3$ を満たす組成のA相および式(2): $M^1' b M^2'$ で示され、 $1 \leq b$ および $a < b$ を満たす組成のB相を有する活物質であって、 M^1 および M^1' は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag および Fe よりなる (m^1) 群から選択された少なくとも1種の元素であり、 M^2 および M^2' は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb および Bi よりなる (m^2) 群から選択された少なくとも1種の元素であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1): $M^1_a M^2_b$ で示され、 $0.25 \leq a < 3$ を満たす組成のA相および式(2): $M^1'_b M^2'_a$ で示され、 $1 \leq b$ および $a < b$ を満たす組成のB相を有する活物質であって、 M^1 および M^1' は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素であり、 M^2 および M^2' は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項2】 A相20~80重量%、B相20~80重量%ならびにA相およびB相以外の相0~50重量%からなる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項3】 A相の50重量%以上が、B相のマトリックス中にB相と接触した状態で分散している請求項1または2記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項4】 A相とB相のどちらか一方の相が、他方の相のマトリックス中に平均粒径0.05~20 μ mの島状に分散しているか、またはA相とB相の両方が、それぞれ平均粒径1~20 μ mの粒子からなる請求項1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項5】 A相とB相とが、相互に入り組んだラメラ構造を有する請求項1~4のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項6】 任意の断面で観測されるA相およびB相の結晶粒の平均断面積が、 $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ 以下である請求項1~5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項7】 活物質の平均粒径が、45 μ m以下である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項8】 プラズマ法、アトマイズ法、急冷法、鋳造法、メカニカルアロイ法またはメカノケミカル法により合成することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造法。

【請求項9】 各種原料元素の単体を、塊状、板状または粒状で任意の比率で混合し、アーク溶解炉で鋳造する工程、得られた鋳造品を、アルゴン雰囲気下、噴射ノズル径0.5~5mm ϕ 、噴射圧50~300kgf/cm²でガスアトマイズ法により球状粒子とする工程を有することを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質の製造法。

【請求項10】 充放電可能な正極と、非水電解液と、請求項1~7のいずれかに記載の負極活物質からなる負極とを具備する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池用負極活物質、その製造法および非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧、高エネルギー密度が期待でき、多くの研究が行われている。非水電解質二次電池の正極活物質には、遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物、例えば LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などが知られている。これらは、層状構造またはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を有する。

【0003】一方、負極活物質としては、金属リチウムが広く検討されている。しかし、金属リチウムを用いた場合、充電時にリチウム表面に樹枝状のリチウム、すなわちデンドライトが析出し、充放電効率の低下または正極と接して内部短絡を生じるという問題がある。そこで、リチウムの樹枝状成長を抑制し、リチウムを吸蔵および放出できるリチウム系合金、例えばリチウム-アルミニウム合金などを負極活物質に用いる検討がなされている。しかし、深い充放電を繰り返すと、電極材料が微粉化し、サイクル特性に問題が生じる。

【0004】現在、金属リチウムやリチウム系合金よりも容量が小さい一方、リチウムを可逆的に吸蔵および放出でき、サイクル特性、安全性などにも優れた黒鉛系炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。しかし、黒鉛系炭素材料を負極に使用した場合、その実用的容量は、理論容量(372mAh/g)に近い350mAh/gである。また、理論密度が2.2g/ccと低く、実際にシート状の負極とすると、さらに密度が低下する。従って、電池のさらなる高容量化を求めるには、単位体積あたりの容量が高い金属系無機材料を負極活物質に用いる必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】金属系無機材料を負極活物質に使用した場合、リチウムの吸蔵および放出にともなう膨脹および収縮の繰り返しにより、活物質の微粉化が生じる。微粉化した活物質は、負極中で他の活物質または導電剤との物理的な接点が失われ、電子伝導性がなくなることから、見かけ上は不活性となり、容量減少の大きな要因となる。

【0006】そこで、一粒子内にリチウムを吸蔵する相と吸蔵しない相とを共存させ、充電状態(吸蔵状態)の応力を、リチウムを吸収しない相で緩和する技術(特開平11-86854号公報)、一粒子内にリチウムを吸蔵する相を2相以上共存させ、各相のリチウム吸蔵時の構造変化による応力を緩和する技術(特開平11-86

853号公報)が開示されており、結晶サイズを微細にすることで、応力緩和の効果が向上すると述べられている。しかし、その効果は不十分である。

【0007】活物質粒子内に複数の相を共存させ、結晶サイズを微細にして粒界に膨張応力を逃がしても、各相の膨張率が大きく異なる場合、活物質粒子内の応力が不均一になる。このため、膨張応力が大きい一部の相で微粉化が起こり、活物質粒子から遊離すると考えられる。一の相がリチウムと合金化しやすい元素の単体の場合、前記現象が生じる傾向はさらに大きい。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極活物質の膨張および収縮にともなう微粉化を抑制することにより、電池の高容量と長寿命とを両立させることを目的とする。すなわち、本発明は、式(1): $M^1_a M^2$ で示され、 $0.25 \leq a < 3$ を満たす組成のA相および式

(2): $M^1_b M^2$ で示され、 $1 \leq b$ および $a < b$ を満たす組成のB相を有する活物質であって、 M^1 および M^1' は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素であり、 M^2 および M^2' は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質に関する。

【0009】前記活物質は、A相20~80重量%、B相20~80重量%ならびにA相およびB相以外の相0~50重量%からなることが好ましい。また、A相とB相とが接触した界面を有することが好ましい。また、A相の50重量%以上が、B相のマトリックス中にB相と接触した状態で分散していることが好ましい。また、A相とB相のどちらか一方の相が、他方の相のマトリックス中に平均粒径0.05~20 μ mの島状に分散しているか、またはA相とB相の両方が、それぞれ平均粒径1~20 μ mの粒子状であることが好ましい。また、A相とB相とが、相互に入り組んだラメラ構造を有することが好ましい。また、A相とB相の少なくとも一方の相が、アスペクト比1.5以上の針状に分散していることが好ましい。また、任意の断面で観測されるA相およびB相の結晶粒の平均断面積が、 10^{-7}cm^2 以下であることが好ましい。また、前記活物質の平均粒径は、45 μ m以下であることが好ましい。

【0010】前記活物質において、A相が、 NaS_n 、 KSn_2 、 SrSn_3 、 BaSn_3 、 LaSn_2 、 CeSn_3 、 ZrSn_2 、 MnSn_2 、 CoSn_2 、 PdSn_2 および FeSn_2 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 Na_2Sn 、 KSn 、 La_2S 、 Zr_3Sn_2 、 Zr_4Sn 、 V_3Sn 、 Nb_3Sn 、 T

a_3Sn 、 MnSn 、 Mn_2Sn 、 Mn_3Sn 、 FeS_n 、 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 、 Fe_3Sn 、 CoSn 、 Co_3Sn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 、 Cu_4Sn 、 Ti_6Sn_5 および Ti_2Sn よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0011】また、前記活物質において、A相が、 NaSn 、 KSn 、 FeSn 、 CoSn および PdSn よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 Na_2Sn 、 La_2Sn 、 Zr_3Sn_2 、 Zr_4Sn 、 V_3Sn 、 Nb_3Sn 、 Ta_3Sn 、 Mn_2Sn 、 Mn_3Sn 、 $\text{Fe}_{1.3}\text{Sn}$ 、 Fe_3Sn 、 Co_3Sn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 、 Cu_4Sn 、 Ti_6Sn_5 および Ti_2Sn よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0012】また、前記活物質において、A相が、 Ti_6Sn_5 および Cu_6Sn_5 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 Na_2Sn 、 La_2Sn 、 Zr_3Sn_2 、 Zr_4Sn 、 V_3Sn 、 Nb_3Sn 、 Ta_3Sn 、 Mn_2Sn 、 Mn_3Sn 、 Ti_3Sn 、 Cu_3Sn 、 Fe_3Sn 、 Fe_6Sn 、 Fe_{12}Sn 、 Co_3Sn_2 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn 、 Cu_4Sn および Ti_2Sn よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0013】また、前記活物質において、A相が、 Na_2Sn 、 K_2Sn 、 Mg_2Sn 、 Ca_2Sn 、 SrSn 、 Ba_2Sn 、 La_2Sn および Ti_2Sn よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 Mn_3Sn 、 Fe_3Sn 、 Fe_6Sn 、 Fe_{12}Sn 、 Ni_3Sn 、 Ni_6Sn 、 Cu_3Sn 、 Cu_4Sn および Ti_3Sn よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0014】また、前記活物質において、A相が、 NaSi_2 、 CaSi_2 、 SrSi_2 、 BaSi_2 、 YSi_2 、 LaSi_2 、 CeSi_2 、 TiSi_2 、 ZrSi_2 、 VSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 CrSi_2 、 MoSi_2 、 WSi_2 、 MnSi_2 、 CoSi_2 、 CuSi_2 、 FeSi_2 および NiSi_2 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 NaSi 、 KSi 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 Ce_2Si 、 TiSi 、 Ti_5Si_3 、 ZrSi 、 V_3Si 、 Nb_5Si_3 、 Ta_2Si 、 CrSi 、 Cr_2Si 、 Mo_3Si 、 W_3Si_2 、 MnSi 、 Mn_5Si_3 、 Mn_3Si 、 FeSi 、 Fe_5Si_3 、 Fe_3Si 、 CoSi 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 NiSi 、 Ni_3Si_2 、 Ni_2Si 、 CuSi 、 Cu_6Si_5 、 Cu_3Si および Cu_4Si よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0015】また、前記活物質において、A相が、 NaSi 、 KSi 、 CaSi 、 BaSi 、 TiSi 、 ZrSi 、 CrSi 、 MnSi 、 FeSi 、 CoSi 、 PdSi 、 NiSi および CuSi よりなる群から選択された

少なくとも1種の相であり、B相が、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 Ce_2Si 、 Ti_5Si_3 、 V_3Si 、 Nb_5Si_3 、 Ta_2Si 、 Cr_2Si 、 Mo_3Si 、 W_3Si_2 、 Mn_5Si_3 、 Mn_3Si 、 Fe_5Si_3 、 Fe_3Si 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 Ni_3Si_2 、 Ni_2Si 、 Cu_6Si_5 、 Cu_3Si および Cu_4Si よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0016】また、前記活物質において、A相が、 Ti_5Si_3 、 Nb_5Si_3 、 W_3Si_2 、 Mn_5Si_3 、 Fe_5Si_3 および Cu_6Si_5 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 Ce_2Si 、 V_3Si 、 Ta_2Si 、 Cr_2Si 、 Mo_3Si 、 Mn_3Si 、 Fe_3Si 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 Ni_2Si 、 Cu_3Si および Cu_4Si よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0017】また、前記活物質において、A相が、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 $SrSi$ 、 Ce_2Si 、 Cr_2Si 、 Co_2Si 、 Pd_2Si および Cu_2Si よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 V_3Si 、 Mo_3Si 、 Mn_3Si 、 Fe_3Si 、 Co_3Si 、 Cu_3Si および Cu_4Si よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0018】また、前記活物質において、A相が、 $CaAl_4$ 、 $CaAl_2$ 、 $SrAl_4$ 、 $BaAl_4$ 、 $BaAl_2$ 、 $LaAl_4$ 、 $LaAl_2$ 、 $CeAl_4$ 、 $CeAl_2$ 、 $TiAl_3$ 、 $ZrAl_3$ 、 $ZrAl_2$ 、 VA_3 、 V_5Al_8 、 $NbAl_3$ 、 $TaAl_3$ 、 $CrAl_4$ 、 $MoAl_3$ 、 WAl_4 、 $MnAl_4$ 、 $MnAl_3$ 、 Co_2Al_5 、 $CuAl_2$ 、 $FeAl_3$ 、 $FeAl_2$ 、 $NiAl_3$ および Ni_2Al_3 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 $SrAl$ 、 $BaAl$ 、 $LaAl$ 、 La_3Al_2 、 $CeAl$ 、 Ce_3Al_2 、 $TiAl$ 、 $ZrAl$ 、 Zr_2Al 、 Mo_3Al 、 $MnAl$ 、 $FeAl$ 、 Fe_3Al 、 $CoAl$ 、 $NiAl$ 、 $CuAl$ および Cu_4Al_3 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0019】また、前記活物質において、A相が、 $SrAl$ 、 $BaAl$ 、 $LaAl$ 、 $CeAl$ 、 $TiAl$ 、 $ZrAl$ 、 $MnAl$ 、 $FeAl$ 、 $CoAl$ 、 $NiAl$ および $CuAl$ よりなる群から選択された少なくとも1種の相であり、B相が、 La_3Al_2 、 Ce_3Al_2 、 Zr_2Al 、 Mo_3Al 、 Fe_3Al および Cu_4Al_3 よりなる群から選択された少なくとも1種の相であることが好ましい。

【0020】また、本発明は、ブラズマ法、アトマイズ法、急冷法、鑄造法、メカニカルアロイ法またはメカノケミカル法により合成することを特徴とする前記活物質の製造法に関する。また、本発明は、各種原料元素の単体を、塊状、板状または粒状で任意の比率で混合し、ア

ーク溶解炉で鑄造する工程、得られた鑄造品を、アルゴン雰囲気下、噴射ノズル径0.5~5mmφ、噴射圧50~300kgf/cm²でガスアトマイズ法により球状粒子とする工程を有することを特徴とする前記活物質の製造法に関する。さらに、本発明は、充放電可能な正極と、非水電解液と、前記活物質からなる負極とを具備する非水電解質二次電池に関する。なお、本発明において、活物質とは、電気化学的に活性な部分を含む材料をいい、不活性な部分を含む材料も活物質に含まれる。

10. 【0021】

【発明の実施の形態】本発明の活物質は、式(1)： $M^1_aM^2$ で示され、 $0.25 \leq a < 3$ 、好ましくは $0.5 \leq a \leq 2$ を満たす組成のA相および式(2)： $M^1_bM^2$ で示され、 $1 \leq b$ および $a < b$ 、好ましくは $1 \leq b \leq 5$ および $a < b$ を満たす組成のB相を有する。活物質が、A相およびB相を有する場合、活物質の微粉化が抑制され、充放電サイクルによる電池の劣化が抑えられる。これは、A相のリチウム吸蔵時の膨張応力とB相のそれとの差が小さいため、活物質全体における膨張応力が均一に緩和されるためと考えられる。式(1)中、aが0.25よりも小さいと、A相の膨張応力が極めて大きく、微粉化しやすくなり、3以上になると、単位重量および体積あたりのLi反応量が小さくなりすぎ、低容量となる。また、式(2)中、bが1未満になると、B相の膨張応力も大きくなり、両相が膨張し、5を超えると、A相とB相との応力差が激しくなる。また、リチウムを吸蔵する相を複数存在させることによる膨張応力の緩和と、A相の膨張応力とB相のそれとの差を小さくすることによる活物質全体における膨張応力の均一化とのバランスなどから、aとbは、 $1 < (b/a) < 10$ 、さらには $1.5 \leq (b/a) \leq 5$ を満たすことが好ましい。

20

30

40

50

【0022】式(1)および式(2)中、 M^1 および M^1' は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素である。複数の元素が含まれていてもよいが、一の相は、1種の(M^1)群から選ばれた元素からなることが好ましい。A相およびB相が、それぞれ1種のみの(m^1)群から選ばれた元素からなる場合、(m^1)群の中でも、Ti、Zr、Sr、Ba、Mn、Co、Ni、CuまたはFeからなることが好ましく、Ti、Mn、Co、CuまたはFeからなることが、特に好ましい。

【0023】式(1)および式(2)中、 M^2 および M^2' は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素である。複数の元素が含まれていてもよいが、一の相は、1種の(m^2)群から選ばれた元素

からなることが好ましい。A相およびB相が、それぞれ1種のみ(m²)群から選ばれた元素からなる場合、(m²)群の中でも、Al、In、Si、Ge、SnまたはPbからなることが好ましく、Al、SiまたはSnからなることが、特に好ましい。

【0024】A相およびB相を有する活物質は、A相20~80重量%、さらには30~60重量%、B相20~80重量%、さらには40~70重量%ならびにA相およびB相以外の相0~50重量%、さらには5~30重量%からなることが好ましい。また、A相とB相とが接触した界面を有することが好ましい。A相とB相との接触界面は、リチウム吸蔵時の応力緩和や活物質粒子内のリチウム伝達経路の確保に重要な役割を果たすためである。従って、接触界面は多い方が好ましく、例えばA相の50重量%以上が、B相のマトリックス中にB相と接触した状態で分散していることが好ましい。また、A相とB相のどちらか一方の相が、他方の相のマトリックス中に島状に分散している場合、またはA相とB相の両方が、それぞれ島状に分散している場合もしくは粒子からなる場合、島および粒子の平均粒径は、それぞれ0.05~20μm、さらには0.1~5μmおよび0.1~20μm、さらには1~20μm、特には1~5μmであることが好ましい。ここで、前記平均粒径は、例えば活物質粒子を任意の面で切断したときに得られる断面において観察される島または粒子の断面の直径の平均から求められる。また、さらに好ましい構造としては、A相とB相とが、相互に入り組んだラメラ構造、すなわち活物質断面が網の目のように互いに絡み合った構造が挙げられる。ラメラ構造を得るには、例えばロール急冷法やアトマイズ法のような急冷法で合成し、熱処理する必要がある。A相の膨張応力とB相のそれとの差をより小さくし、活物質の微粉化をさらに効率よく抑制するには、A相とB相の少なくとも一方の相が、アスペクト比1.5以上の針状に分散していることが好ましい。ここで、アスペクト比とは、針状粒子の長さとの比率をいい、例えば活物質粒子を任意の面で切断したときに得られる断面において観察される針状粒子の断面の長さとの比の平均から求められる。

【0025】A相およびB相を構成する結晶粒の平均粒径は、13μm以下、さらには0.1~5μmであることが好ましい。前記平均粒径が13μmを超えると、リチウム吸蔵時に膨張応力によって結晶粒自体が粉砕される傾向があり、活物質が微粉化しやすくなる。また、任意の断面で観測されるA相およびB相の結晶粒の平均断面積は、10⁻⁷cm²以下、さらには10⁻⁹~10⁻⁸cm²であることが好ましい。また、活物質粒子の平均粒径は、非水電解質二次電池の負極が一般に80μm程度のシート状であることから、45μm以下、さらには5~30μmであることが好ましい。粒径が40μmを超えると、シート状負極の表面に凹凸が多くなり、電池特

性が低下する傾向がある。

【0026】本発明の活物質内には、A相とB相の他に、さらに別の相、例えば式:M¹" x M²"で示され、b<xを満たす組成の相などが存在していてもよい。ここで、M¹"は前記(m¹)群から選択された少なくとも1種の元素であり、M²"は前記(m²)群から選択された少なくとも1種の元素である。また、例えば(m¹)群から選択された元素のみからなる相が1種以上存在してもよい。この場合、放電容量はわずかに減少するが、さらに長寿命な活物質粒子を得ることが可能となる。また、(m²)群から選択された元素のみからなる相も存在してよいが、電池の特性上、全活物質中の10重量%以下であることが好ましい。

【0027】前記活物質において、A相が、NaSn₂、KSn₂、SrSn₃、BaSn₃、LaSn₂、CeSn₃、ZrSn₂、MnSn₂、CoSn₂、PdSn₂またはFeSn₂の単独または2種以上である場合、B相は、Na₂Sn、KSn、La₂Sn、Zr₃Sn₂、Zr₄Sn、V₃Sn、Nb₃Sn、Ta₃Sn、MnSn、Mn₂Sn、Mn₃Sn、FeSn、Fe_{1.3}Sn、Fe₃Sn、CoSn、Co₃Sn₂、Ni₃Sn₂、Ni₃Sn、Cu₆Sn₅、Cu₃Sn、Cu₄Sn、Ti₆Sn₅またはTi₂Snの単独または2種以上であることが好ましい。

【0028】また、前記活物質において、A相が、NaSn、KSn、FeSn、CoSnまたはPdSnの単独または2種以上である場合、B相は、Na₂Sn、La₂Sn、Zr₃Sn₂、Zr₄Sn、V₃Sn、Nb₃Sn、Ta₃Sn、Mn₂Sn、Mn₃Sn、Fe_{1.3}Sn、Fe₃Sn、Co₃Sn₂、Ni₃Sn₂、Ni₃Sn、Cu₆Sn₅、Cu₃Sn、Cu₄Sn、Ti₆Sn₅またはTi₂Snの単独または2種以上であることが好ましい。

【0029】また、前記活物質において、A相が、Ti₆Sn₅またはCu₆Sn₅の単独または2種である場合、B相は、Na₂Sn、La₂Sn、Zr₃Sn₂、Zr₄Sn、V₃Sn、Nb₃Sn、Ta₃Sn、Mn₂Sn、Mn₃Sn、Ti₃Sn、Cu₃Sn、Fe₃Sn、Fe₆Sn、Fe₁₂Sn、Co₃Sn₂、Ni₃Sn₂、Ni₃Sn、Cu₄SnまたはTi₂Snの単独または2種以上であることが好ましい。

【0030】また、前記活物質において、A相が、Na₂Sn、K₂Sn、Mg₂Sn、Ca₂Sn、SrSn、Ba₂Sn、La₂SnまたはTi₂Snの単独または2種以上である場合、B相は、Mn₃Sn、Fe₃Sn、Fe₆Sn、Fe₁₂Sn、Ni₃Sn、Ni₆Sn、Cu₃Sn、Cu₄SnまたはTi₃Snの単独または2種以上であることが好ましい。

【0031】また、前記活物質において、A相が、NaSi₂、CaSi₂、SrSi₂、BaSi₂、YSi₂、LaSi₂、CeSi₂、TiSi₂、ZrSi₂、VSi

2 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 W
 Si_2 、 $MnSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $CuSi_2$ 、 $FeSi_2$
 または $NiSi_2$ の単独または2種以上である場合、B
 相は、 $NaSi$ 、 KSi 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 Ce
 $_2Si$ 、 $TiSi$ 、 Ti_5Si_3 、 $ZrSi$ 、 V_3Si 、 N
 b_5Si_3 、 Ta_2Si 、 $CrSi$ 、 Cr_2Si 、 Mo_3S
 i 、 W_3Si_2 、 $MnSi$ 、 Mn_5Si_3 、 Mn_3Si 、 F
 eSi 、 Fe_5Si_3 、 Fe_3Si 、 $CoSi$ 、 Co_2S
 i 、 Co_3Si 、 $NiSi$ 、 Ni_3Si_2 、 Ni_2Si 、 C
 uSi 、 Cu_6Si_5 、 Cu_3Si または Cu_4Si の単独
 または2種以上であることが好ましい。

【0032】また、前記活物質において、A相が、 Na
 Si 、 KSi 、 $CaSi$ 、 $BaSi$ 、 $TiSi$ 、 ZrS
 i 、 $CrSi$ 、 $MnSi$ 、 $FeSi$ 、 $CoSi$ 、 PdS
 i 、 $NiSi$ または $CuSi$ の単独または2種以上であ
 る場合、B相は、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 Ce_2Si 、
 Ti_5Si_3 、 V_3Si 、 Nb_5Si_3 、 Ta_2Si 、 Cr_2
 Si 、 Mo_3Si 、 W_3Si_2 、 Mn_5Si_3 、 Mn_3Si 、
 Fe_5Si_3 、 Fe_3Si 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 Ni_3
 Si_2 、 Ni_2Si 、 Cu_6Si_5 、 Cu_3Si または Cu_4
 Si の単独または2種以上であることが好ましい。

【0033】また、前記活物質において、A相が、 Ti
 $_5Si_3$ 、 Nb_5Si_3 、 W_3Si_2 、 Mn_5Si_3 、 Fe_5S
 i_3 または Cu_6Si_5 の単独または2種以上である場
 合、B相は、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 Ce_2Si 、 V_3S
 i 、 Ta_2Si 、 Cr_2Si 、 Mo_3Si 、 Mn_3Si 、 F
 e_3Si 、 Co_2Si 、 Co_3Si 、 Ni_2Si 、 Cu_3S
 i または Cu_4Si の単独または2種以上であることが
 好ましい。

【0034】また、前記活物質において、A相が、 Mg
 $_2Si$ 、 Ca_2Si 、 $SrSi$ 、 Ce_2Si 、 Cr_2Si 、
 Co_2Si 、 Pd_2Si または Cu_2Si の単独または2
 種以上である場合、B相は、 V_3Si 、 Mo_3Si 、 Mn
 $_3Si$ 、 Fe_3Si 、 Co_3Si 、 Cu_3Si または Cu_4
 Si の単独または2種以上であることが好ましい。

【0035】また、前記活物質において、A相が、 Ca
 Al_4 、 $CaAl_2$ 、 $SrAl_4$ 、 $BaAl_4$ 、 BaA
 l_2 、 $LaAl_4$ 、 $LaAl_2$ 、 $CeAl_4$ 、 $CeAl_2$ 、 T
 iAl_3 、 $ZrAl_3$ 、 $ZrAl_2$ 、 VA_3 、 V_6Al_8 、
 $NbAl_3$ 、 $TaAl_3$ 、 $CrAl_4$ 、 $MoAl_3$ 、 WA
 l_4 、 $MnAl_4$ 、 $MnAl_3$ 、 Co_2Al_5 、 $CuAl_2$ 、 F
 eAl_3 、 $FeAl_2$ 、 $NiAl_3$ または Ni_2Al_3 の単
 独または2種以上である場合、B相が、 $SrAl$ 、 Ba
 Al 、 $LaAl$ 、 La_3Al_2 、 $CeAl$ 、 Ce_3Al_2 、
 $TiAl$ 、 $ZrAl$ 、 Zr_2Al 、 Mo_3Al 、 MnA
 l 、 $FeAl$ 、 Fe_3Al 、 $CoAl$ 、 $NiAl$ 、 Cu
 Al または Cu_4Al_3 の単独または2種以上であること
 が好ましい。

【0036】また、前記活物質において、A相が、 Sr
 Al 、 $BaAl$ 、 $LaAl$ 、 $CeAl$ 、 $TiAl$ 、 Zr

Al 、 $MnAl$ 、 $FeAl$ 、 $CoAl$ 、 $NiAl$ または
 $CuAl$ の単独または2種以上である場合、B相は、 L
 a_3Al_2 、 Ce_3Al_2 、 Zr_2Al 、 Mo_3Al 、 Fe_3
 Al または Cu_4Al_3 の単独または2種以上であること
 が好ましい。

【0037】本発明に係る活物質は、例えば各種原料元
 素の単体を塊状、板状または粒状で任意の比率で混合
 し、所定の熱処理を行う方法、例えばプラズマ法、アト
 マイズ法、急冷法または鋳造法を単独で、または組み合
 わせて用いることにより合成することができる。また、
 他には、メカニカルアロイ法、メカノケミカル法により
 合成することができる。前記プラズマ法によれば、微少
 な粒子が得られやすく、前記アトマイズ法によれば、微
 少で球形の粒子が得られやすく、量産性がよい。前記急
 冷法によれば、微少な組織の粒子が得られやすく、前記
 鋳造法によれば、合成が容易である。前記メカニカルア
 ロイ法や前記メカノケミカル法によれば、微少粒子、微
 細な組織が実現できる。より好ましい前記活物質の製造
 法としては、例えば各種原料元素の単体を、塊状、板状
 または粒状で任意の比率で混合し、アーク溶解炉で鋳造
 する工程、得られた鋳造品を、アルゴン雰囲気下、噴射
 ノズル径0.5～5mmφ、噴射圧50～300kgf/cm²でガスアトマイズ法により球状粒子とする工程
 からなる製造法が挙げられる。

【0038】本発明の非水電解質二次電池は、前記活物
 質を用いて一般的な方法で負極を作製し、充放電可能な
 正極および非水電解液と組み合わせれば、得ることがで
 きる。

【0039】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに具体
 的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

《実施例1～65》表1～3に示す活物質組成(原料元
 素の組成)を有し、A相、B相、(m²)群から選択さ
 れた元素のみからなる相(表1～3中ではC相と示す。
 なお、C相の列において、()内の数値は活物質中
 におけるC相の重量%を示す。表4において同じ。)およ
 びその他の相(表1～3中、その他の相の列における
 「-」という表示は、その他の相が存在しないことを表
 示するものではない。表4において同じ。)からなる各活物
 質を以下の手順で調製した。各種原料元素の単体を、塊
 状、板状または粒状で任意の比率で混合し、アーク溶解
 炉で鋳造した。得られた鋳造品を、アルゴン雰囲気下、
 ガスアトマイズ法を用いて球状粒子にした。このとき、
 噴射ノズル径は1mmφ、噴射圧は100kgf/cm²であつた。得られた粒子に45ミクロンメッシュのふ
 るいを通し、平均粒径28μmの活物質粒子を得た。

【0040】得られた活物質粒子をX線回折により分析
 し、表1に示す複数の相からなり、A相30～65重量
 %、B相30～70重量%、(m²)群から選択された

元素のみからなる相(C相)0~10重量%、その他の相0~20重量%からなるものを選択した。選択した活物質粒子に対してEPMAによる表面分析を行ったところ、どの活物質粒子も結晶粒の平均粒径は0.3~13 μm の範囲内であった。また、A相およびB相を構成す*

* 結晶粒の平均断面積は、最大でも $5 \times 10^{-8} \text{cm}^2$ であった。

【0041】

【表1】

実施例	活物質組成	A相	B相	C相	その他の相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
1	FeSn	FeSn ₂	FeSn	-	-	750	78
2	Fe _{0.8} Sn	FeSn ₂	FeSn	Sn(7)	-	820	71
3	Fe ₃ Sn ₂	FeSn ₂	FeSn, Fe ₃ Sn	-	-	640	88
4	Fe ₂ Sn	FeSn ₂	FeSn, Fe ₃ Sn	-	Fe	610	94
5	CoSn	CoSn ₂	CoSn	-	-	770	75
6	Co ₂ Sn	CoSn ₂	CoSn	-	Co	630	91
7	CoSn ₂	CoSn ₂	CoSn	Sn(5)	-	860	69
8	MnSn	MnSn ₂	Mn ₂ Sn	-	-	690	81
9	Mn ₂ Sn	MnSn ₂	Mn ₂ Sn, Mn ₃ Sn	-	-	580	94
10	Mn _{2.5} Sn	MnSn ₂	Mn ₂ Sn, Mn ₃ Sn	-	Mn	550	97
11	Mn ₂ Sn ₃	MnSn ₂	Mn ₂ Sn	Sn(8)	-	780	77
12	FeMnSn ₂	FeSn ₂ , MnSn ₂	FeSn, Mn ₂ Sn	-	Fe	740	81
13	ZrSn	ZrSn ₂	Zr ₄ Sn	-	-	700	80
14	KFeSn ₂	KSn ₂	FeSn	-	Fe	630	79
15	LaNi ₂ Sn	LaSn ₂	Ni ₃ Sn ₂ , Ni ₃ Sn	-	-	450	96
16	PdCu ₃ Sn	PdSn ₂	Cu ₃ Sn	-	Cu	440	97
17	NiSn	Ni ₃ Sn ₄	Ni ₃ Sn	Sn(2)	-	520	94
18	Fe ₅ Sn ₂	FeSn	Fe ₃ Sn	Sn(2)	-	480	95
19	KMnSn ₂	KSn	K ₂ Sn, Mn ₃ Sn	-	-	520	87
20	Ti ₃ Sn ₂	Ti ₈ Sn ₅	Ti ₂ Sn, Ti ₃ Sn	-	-	640	89
21	TiSn	Ti ₈ Sn ₅	Ti ₂ Sn	Sn(5)	-	850	81
22	Cu ₃ Sn ₂	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	-	-	670	95
23	CuSn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	Sn(6)	-	720	86
24	FeCuSn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn, Fe ₆ Sn	-	-	850	82
25	Fe ₂ CuSn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn, Fe ₁₂ Sn	-	-	580	87

【0042】

※ ※【表2】

実施例	活物質組成	A相	B相	C相	その他の相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
26	Fe ₃ CuSn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn	-	Fe ₁₈ Sn	520	93
27	TiFeSn	Ti ₆ Sn ₅	Ti ₃ Sn, Fe ₆ Sn	-	-	600	91
28	Ti ₂ Sn	Ti ₂ Sn	Ti ₃ Sn	-	-	630	96
29	Ti _{1.8} Sn	Ti ₂ Sn	Ti ₃ Sn	Sn(4)	-	690	94
30	Mg ₂ FeSn ₂	Mg ₂ Sn	Fe ₃ Sn	-	Mg	710	89
31	KMnSn	K ₂ Sn	Mn ₃ Sn	Sn(3)	-	570	89
32	CaCu ₂ Sn	Ca ₂ Sn	Cu ₄ Sn	-	-	530	91
33	CaSi	CaSi ₂	Ca ₂ Si	-	-	740	84
34	TiSi	TiSi ₂	TiSi, Ti ₅ Si ₃	-	-	710	90
35	Zr _{0.8} Si	ZrSi ₂	ZrSi	Si(4)	-	700	85
36	V ₃ Si ₂	VSi ₂	V ₃ Si	-	-	640	89
37	NbSi	NbSi ₂	Nb ₅ Si ₃	-	Nb	580	91
38	Mo ₃ Si ₂	MoSi ₂	Mo ₃ Si	-	Mo	620	88
39	W ₂ Si	WSi ₂	W ₃ Si ₂	-	W	520	94
40	MnSi	MnSi ₂	MnSi, Mn ₃ Si	-	-	660	87
41	FeSi	FeSi ₂	FeSi, Fe ₅ Si ₃	Si(1)	Fe	590	94
42	Fe ₃ Si ₂	FeSi ₂	FeSi, Fe ₃ Si	Si(2)	-	630	92
43	CoSi	CoSi ₂	CoSi, Co ₂ Si	Si(2)	-	650	88
44	Co ₃ Si ₂	CoSi ₂	CoSi, Co ₂ Si, Co ₃ Si	-	-	570	93
45	NiSi	NiSi ₂	NiSi	Si(7)	-	730	78
46	Ni ₂ Si	NiSi ₂	NiSi, Ni ₃ Si ₂	-	-	510	89
47	CuSi	CuSi ₂	Cu ₆ Si ₅	-	Cu	660	85
48	Ti ₂ BaSi ₂	BaSi, TiSi	Ti ₅ Si ₃	-	-	580	87
49	Ti ₂ Si	TiSi	Ti ₅ Si ₃	Si(4)	-	620	84
50	Co ₂ Si	CoSi	Co ₂ Si	Si(1)	-	600	89

【0043】

* * 【表3】

実施例	活物質組成	A相	B相	C相	その他の相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
51	Fe ₂ Si	FeSi	Fe ₅ Si ₃	-	-	490	92
52	FeMoSi	FeSi	Mo ₃ Si	Si(2)	-	510	89
53	Mn ₂ Si	MnSi	Mn ₅ Si ₃ , Mn ₂ Si	-	-	480	93
54	PdFeSi	PdSi	Fe ₅ Si ₃	-	Pd	460	91
55	Mn ₃ Si	Mn ₅ Si ₃	Mn ₃ Si	-	-	440	96
56	Co ₃ Si	Co ₂ Si	Co ₃ Si	Si(3)	-	520	93
57	CaCoAl ₃	CaAl ₄ , CaAl ₂	CoAl	-	-	770	75
58	CeAl ₂	CeAl ₂	CeAl, Ce ₃ Al ₂	-	-	680	77
59	CuAl ₂	CuAl ₂	CuAl, Cu ₄ Al ₃	-	-	720	75
60	FeAl ₂	FeAl ₃	FeAl	-	-	780	72
61	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl	Al(5)	-	750	78
62	MnAl ₃	MnAl ₄	MnAl	-	-	700	74
63	LaAl ₂	LaAl	La ₃ Al ₂	-	-	620	83
64	FeAl	FeAl	Fe ₃ Al	Al(4)	-	630	84
65	CuAl	CuAl	Cu ₄ Al ₃	Al(3)	-	650	81

【0044】また、得られた活物質粒子の断面におけるA相およびB相の状態は以下のものであった。すなわち、いずれの活物質も、A相とB相とが接触した界面を有しており、A相の50重量%以上が、B相のマトリックス中にB相と接触した状態で分散していた。

【0045】前記活物質を負極材料に用いて図1に示す試験セルを作製した。前記活物質の粉末7.5gに対して、導電剤として黒鉛粉末2g、結着剤としてポリエチレン粉末0.5gを混合し、合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmに加圧成型して電極1とし、ケース3の中に設置した。微孔性ポリプロピレンセパレータ7を電極上に置いた。1モル/リットルとなるように過塩素酸リチウム(LiClO₄)を溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンとの体積比で1:1の混合溶液を非水電解質としてセパレータ上に注液した。この上に、内側に直径17.5mmの金属リチウム4を張り付け、外周部にポリプロピレンガスケット8を付けた封口板6を置いて、封口し試験セルとした。なお、図1中、2は電極1の集電体を、5は金属リチウムの集電体を示す。

【0046】この試験セルについて、0.5mAの定電流で、電極1がリチウム対極に対して0Vになるまでカソード分極し(活物質電極を負極として見る場合、充電に相当する。)、次に電極が1.5Vになるまでアノード分極した(活物質電極を負極として見る場合、放電に相当する。)。その後、カソード分極、アノード分極を繰り返した。このときの活物質1gあたりの初回放電容量*50

*量を表1~3に示す。次に、試験セルを分解し、カソード分極後およびカソード分極、アノード分極を10サイクル繰り返した後の電極1を取り出し、観察したところ、電極表面における金属リチウムの析出(デンドライト)はみられなかった。

【0047】次に、前記活物質を負極に用いた電池のサイクル特性を評価するため、図2に示す円筒型電池を作製した。正極活物質であるLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄は、Li₂CO₃とMn₂O₃とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって合成した。さらに、これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。正極活物質100gに対して、導電剤として炭素粉末を10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性ディスパージョンを樹脂成分で8gおよび純水を加え、ペースト状にし、チタンの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極板11を得た。

【0048】次に、前記各活物質と、導電剤として黒鉛粉末と、結着剤としてフッ素樹脂(テフロン)バインダーとを、重量比で70:20:10の割合で混合し、石油系溶剤を用いてペースト状にし、銅の芯材に塗布し、100℃で乾燥し、負極板12を得た。

【0049】スポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の正極リード14を有する正極板11とスポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の負極リード15を有する負極板12との間に、両極板より幅の広い帯状のセパレータ13を介在させ、全体を渦巻状に捲回した。捲回物の上下それぞれにポリプロピレン製の上部絶縁板16およ

17

び下部絶縁板17を配して電槽18に挿入した。電槽18の上部に段部を形成させた後、非水電解液として、1モル/リットルとなるように過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンとの体積比で1:1の混合溶液を注入し、封口板19で密閉し、電池を完成させた。セパレータ13には、多孔性ポリプロピレンを用いた。なお、図2中、20は正極端子を示す。

【0050】得られた電池について、試験温度30℃で、充放電電流1mA/cm²、充放電電圧範囲4.3〜2.6Vで充放電サイクル試験を行った。1サイクル目に対する100サイクル目の容量維持率を表1〜3に示す。

【0051】《比較例1〜7》表4に示すSn単体およびAl単体の粒子(平均粒径26μm)、Cu₆Sn₅相*

18

*のみからなる粒子、FeAl相のみからなる粒子(いずれも平均粒径28μm、結晶粒の平均粒径2.1μm)およびMg₂Ge相とMg単体相とからなる粒子(平均粒径25μm、結晶粒の平均粒径3.2μm、Mg₂Ge:Mgは7:3(モル比))、Mg₂Sn相とMg単体相とからなる粒子(平均粒径27μm、結晶粒の平均粒径5.3μm、Mg₂Sn:Mgは8:2(モル比))、Mg₂Sn相とSn相とからなる粒子(平均粒径27μm、結晶粒の平均粒径5.3μm、Mg₂Sn:Snは7:3(モル比))を使用した場合についても、試験セルの初回放電容量および円筒型電池の1サイクル目に対する100サイクル目の容量維持率を実施例の場合と同様に求めた。これらの結果を表4に示す。

【0052】

【表4】

比較例	活物質組成	A相	B相	C相	その他の相	初回放電容量(mAh/g)	容量維持率(%)
1	Sn	-	-	Sn(100)	-	620	12
2	Al	-	-	Al(100)	-	730	5
3	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₆ Sn ₅	-	-	-	550	34
4	FeAl	FeAl	-	-	-	600	29
5	Mg ₂ Ge/Mg	Mg ₂ Ge	-	-	Mg	530	22
6	Mg ₂ Sn/Mg	Mg ₂ Sn	-	-	Mg	490	33
7	Mg ₂ Sn/Sn	Mg ₂ Sn	-	Sn(30)	-	650	20

【0053】表1〜4は、本発明に係る活物質を負極に用いた電池は、比較例に比べて高容量であり、サイクル特性が格段に向上することを示している。なお、前記実施例では、円筒型電池を作製したが、コイン型、角型および扁平型の二次電池においても同様の効果が得られることを確認している。また、前記実施例では、ガスアトマイズ法を採用したが、プラズマ法、急冷法、鋳造法、メカニカルアロイ法およびメカノケミカル法を採用しても同様の効果が得られることを確認している。また、前記実施例では、正極としてLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄を用いたが、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂などを用いた場合にも同様の効果が得られることを確認している。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、高エネルギー密度でデンドライトによる短絡がなく、サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極活物質の特性を評価するために実施例で用いた試験セルの断面概略図である。

【図2】本発明の負極活物質の特性を評価するために実※

※実施例で用いた円筒型電池の断面概略図である。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 電極1の集電体
- 3 ケース
- 4 金属リチウム
- 5 金属リチウムの集電体
- 6 封口板
- 7 微孔性ポリプロピレンセパレータ
- 8 ガスケット
- 11 正極板
- 12 負極板
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電槽
- 19 封口板
- 20 正極端子